

(31) Tol. Cl.

13071.1 237807

(11) 공개번호: 특2002-0080385

(43) 공개일자 2002년 10월 23일

(21) 출원번호	10-2002-700465	(87) 국제공개번호	WO 2001/54899
(22) 출원일자	2002년 07월 24일	(89) 국제공개일자	2001년 08월 02일
(85) 국제출원일자	2002년 07월 24일		
(86) 국제출원번호	PCT/JP2000/10495		
(88) 국제출원 출원일자	2000년 10월 25일		
(81) 지정국	대한민국, 중국, 일본, 대한민국, 미국, EU, 유럽 특허, 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스웨덴, 핀란드, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 노르웨이, 스웨덴, 핀란드, 시아프리스		

(附) 우정연주장 10002933-7 2000년11월25일 독일(DE)  
(1) 독일인 티스켈루프 아우대엥 게일베르  
독일 100011-1 베르들 플레텐베르크 스트리체 42  
(2) 뮌헨 호아디탈프

(72) **발명사** 호이마탈프  
독일. 58762발명, 통부팩스트리제1  
히켄도르프, 하이케  
독일. 58791페르들, 프리드호프스트리제9  
칼텐, 발리프 소인철허리키  
독일. 58511쾰덴샤이드, 리아넨페르거스트리제12  
에스패인하랄드  
독일. 58240부트름, 트리텐스트리제69  
목영동, 목산영

卷之四

प्रा. सं. १०३५

[illegible]

524

10-301

본 백서를 구조적으로 인정한 질서·규범·원칙의 필요성, 필요의 정도에 관한 것이다.

WATER

이제 기술면, 내용면, 윤리면, 일터면, 환경면, 문화면, 제조업은 데에 사용되었는데, 이 편술은 예컨대, 지  
도나 배가 없음을 지적해서 오는 열가 중의 거꾸로 기일, 그러기 시 용되는 어렵까지 구조제, 가공된

미국 흑인 인구의 0.22%에는 조강(중량)인 0.00 ~ 25.00 C, 0.0 ~ 0.07 Al, 0.002 ~ 0.05%의 토륨을 함유한 Fe-0.025 ~ 0.08 ~ 1.0% Mn, 0.015 ~ 0.07% Ni, 0.035 ~ 0.07% Cu를 첨가한 철-알루미늄 합금이 사용되어 있다.

유형 특허출원 공개 제0 387 670호에는 조성(식(1))의 20 - 25% Cr, 5 - 20% Al, 0.01 - 0.03% P, 0.01 - 0.03% N

0.01% Mn, 최대 0.5% Mo, 최대 0.005% S, 불가피한 불순물을 포함하여 전부 Fe, 최대 0.03% Y, 0.004% N, 0.02 ~ 0.04% C, 0.03% ~ 0.07% Ti, 0.035 ~ 0.07% Zr으로 하는 합금이 알려져 있다.

상기 두 문헌은 전통적인 제조 공정, 다시 말해서 통상적인 합금 주조와 후속하는 열간 성형 및 냉간 성형에서 출발한다. 이 공정은 많은 강함과 결부되어 있기 때문에, 최근에는 반응 원소를 포함하고 있는 코팅강을 알루미늄 또는 알루미늄 합금으로 코팅 처리하는 대안이 개발되었다. 이러한 형태의 복합 재료는 다음에 최종 두께로 압연되며, 이어져 혁신 어닐링 처리되는데, 이때 적절한 어닐링 매개 변수를 설정하면 새로운 구조가 관찰된다.

이러한 형태의 공정은 예컨대 미국 특허 제5,366,139호로부터 공지되어 있는데, 이 특허는 배기 촉매용 금속 필름과 여의 제조 방법을 포함한다. 배리이로게, 합금강이 입연 피복법에 의해 양면에 알루미늄으로 피복되고, 열처리 없이 최종 두께로 압연되며, 이어져 높은 산화 안정성을 가진 균일한 재료를 제조한 목적으로 알려져 있다.

유사한 공정이 미국 특허 제4,040,304호에도 개시되어 있다. 고온 침지 알루미늄 피복법에 의한 압연 피복물을 이용하는 것이 예전 경제적인데, 이것을 피복물이 알루미늄-실리콘 합금으로 이루어질 수 있는 추가적인 장점을 제공한다. 이 경우, 실리콘은 종종 혁신 어닐링 처리에 장점을 제공하고 재료의 전기 고유 저항을 높인다. 이는 특정 온도 이하에서 전처리 촉매용으로 적합하다.

이러한 형태의 공정은 예컨대 국제 특허출원 공개 제W099/18251호에도 기재되어 있다. 이 문헌에서 철-코발트 지지 스트럼을 Al-Si 합금으로 고온 침지 알루미늄 피복 처리함으로써 제조되며, 피복된 금속 필름의 전체 알루미늄 함량은 고온 처리에서 적어도 7%이고, 내부에서 3% 이하로 되지 않는다.

이들 두 공정은 종래에 비해 경제적인 제조 방법을 제공하고 있지만, 혁신 어닐링 처리한 최종 제품에는 결이 변형 및/또는 국 방향으로 1%까지 수축이 일어난다. 이는 전일체 부재뿐만 아니라 촉매 지지체를 제조한 경우 부정적으로 작용한다.

인시의 응용에 있어서, 예컨대 독일 특허출원 공개 제195,30,050호에 기재되어 있는 바와 같이, 필름은 부채로 가공되고, 난부는 고정된다. 후속하는 혁신 어닐링 처리 동안에, 과도한 수축부가 고정점에서 결함으로 된다.

이러한 효과는 미국 특허 제5,366,139호에 기재되어 있는 방법과 대조적으로 국제 특허출원 공개 제W099/18251호에 기재되어 있는 바와 같이, 스트럼을 최종 두께로 냉간 압연하는 동안 중간 어닐링 처리함으로써 피할 수 있을 뿐이며, 따라서 혁신 공정이 부분적으로 또는 전부 선행되어 복합물에서 응력을 제거한다. 이 경우, 응력을 완화해 버리는 압축력이 많지 않고, 산화물 층이 표면에 발생할 위험이 있다는 것은 단점이며, 이 산화물 층은 최종 제품을 대해서 바람직하지만, 냉간 압연을 방해하고 압연 처리를 어렵시킨다.

유일 특허출원 공개 제0,640,380호에는 필름 모재 재료중 제조하는 방법이 개시되어 있는데, 제조 단계는 다음과 같다.

가. 용융 철계 합금과 알루미늄 및 알루미늄 합금으로 구성되는 제1 재료와 1개 층을 제2 재료의 2개 층 사이에 삽입한다. 제2 재료는 고온 용융 철계 합금과 알루미늄 및 알루미늄 합금으로 이루어진 균으로부터 산화되지만, 제1 재료는 구부러진다. 이온 2개 층은 그 각각 두께를 감소시키므로써, 이온화적으로 서로 결합한다. 원하는 최종 두께로 된 경우, 절단된 층들의 상이한 상층이 형성될 수 있도록 재료를 900°C ~ 1200°C 사이의 온도에서 충분한 시간 동안 어닐링하여 필름 모재로서 균일한 고온체를 제공하게 된다.

#### 발명의 상세한 설명

본 발명의 목적은, 예컨대 국제 특허출원 공개 제W099/18251호에 기재되어 있는 바와 같이, 결이 변형 및/또는 국 방향의 수축이 일어난 어닐링 처리 동안에 일어난 정반에 대한 작용을 방해하는 압력이 혁신한 합금을 처리하게 제조된, 이온 피복을 제공하는 데에 있다. 이 외에도, 전경 보호에 대한 요구를 강화함에 따라 이러한 합금의 개체를 이러한 형태의 산화에 대해 요구하는 개체가 고려될 수 있다. 이것은 우선 필름 두께를 감소시켜 알루미늄 함량을 (중량%) 6% 이상 높임으로써, 산화 안정성을 보장할 수 있다는 점에 있다.

이러한 목적은 구조적으로 안정한 철-코발트-알루미늄 필름의 용도에 의해 달성되는데, 이 필름은 조성(중량%)을 Fe ~ 25% Cr, 2 ~ 4% Al, 0.1 ~ 0.3% Si, 최대 0.5% Mo, 0.01 ~ 0.3% Zr 및/또는 0.01 ~ 0.1% Nb와 금속 및/또는 이트륨, 하프늄, 티타늄, 최대 0.01% Mo, 최대 0.1% Co, 전부 철, 그리고 기타 공정상 수반하는 불순물로 하는 지지 스트럼을 포함하며, 상기 지지 스트럼은 입연 또는 양면에 알루미늄 또는 이의 합금으로 이루어진 피복물을 추가로 포함하고 촉매용 지지 재료, 특히 배기 촉매로서 사용되며, 전체 필름(중량%)이 결이 변형 및/또는 국 방향으로 0.5% 미만의 수축을 얻기 위해 입연 공정 또는 후속 제조 단계에 후속하는 고온화 어닐링 처리 동안에, 상기 지지 스트럼의 중량의 0.5 ~ 5% 범위에 존재한다.

이러한 목적은 구조적으로 안정한 철-코발트-알루미늄 필름의 용도에 의해 달성되는데, 이 필름은 조성(중량%)을 Fe ~ 25% Cr, 2 ~ 4% Al, 0.1 ~ 0.3% Si, 최대 0.5% Mo, 0.01 ~ 0.3% Zr 및/또는 0.01 ~ 0.1% Nb와 금속 및/또는 이트륨, 하프늄, 티타늄, 최대 0.01% Mo, 최대 0.1% Co, 전부 철, 그리고 기타 공정상 수반하는 불순물로 하는 지지 스트럼을 포함하며, 상기 지지 스트럼은 입연 또는 양면에 알루미늄 또는 이의 합금으로 이루어진 피복물을 추가로 포함하고 촉매용 지지 재료, 특히 배기 촉매로서 사용되며, 전체 필름(중량%)이 결이 변형 및/또는 국 방향으로 0.5% 미만의 수축을 얻기 위해, 입연 공정 또는 후속 제조 단계에 후속하는 고온화 어닐링 처리 동안에, 상기 지지 스트럼의 중량의 0.5 ~ 5% 범위에 존재한다.

본 발명에 따른 바람직한 다른 실시 형태는, 다음 장로부터 알 수 있다.

#### 실시예

상기 제조 방법은 지지 스트럼의 알루미늄 함량을 최대 6% 제한함으로써, 종래의 방법에 영향을 받지 않

1.4. 따라서, (중량%) Best Available Copy 0.1 ~ 3% Si, 최대 0.5% Mn, 0.01 ~ 0.3% Zr, 또 0.01 ~ 0.1% Nb, Si 금속 및/또는 이트륨, 이트륨, 티탄, 최대 0.01% Mg, 최대 0.1% Ca, 공성상 수반 이; 불순물을 포함하여 전부로서 거의 절로 이루어진 0.5 ~ 2.5mm 두께의 스트립이 자결한 입각 주조. 그러나 여전히 비합격하게는 연속 주조 중 하나에 의해, 그리고 후속하는 열간 및 냉간 압연에 의해 제조 될 수 있다.

처음에 열려했던 제조 기술은 발생하지 않는다. 이러한 일부마늄 함량의 기본 재료가 제공하는 추가의 장점은 잃은 피복물에 산화 안정성을 보장하는 데에 충분하다는 점이다. 이것은 이련대 고온 침지 알루미늄 피복물 또는 도금법에 필수적인데, 이 경우 총 두께는 공정에 따라서 동일한 총 두께가 추가로 요구되는 경우 제한된다. 그러나, 기본 재료가 이미 알루미늄을 함유하고 있는 경우라면, 최종 제품에 대해 알루미늄 함량을 1% 이상으로 추가하는 일없이 고온 침지 알루미늄 피복물에 의해 형성될 수 있다. 지지 스트립은 이련대 6%의 전체 중량을 달성하기 위해, 현시점에서 단지 3% 알루미늄으로만 피복되어야만 하는데, 이는 권질강에 이미 1% 알루미늄을 함유하고 있기 때문이다. 피복한 후에, 불합물은 최종 두께 20mm까지 냉간 압연되어, 촉매 지지체, 제형체 또는 전열체로 가공된다. 다음에, 필름이나 최종 제품에 대해 균질화 어닐링 처리가 행해진다. 알루미늄 함유 지지 재료와 이위 결합된 총 두께는 표면에 한정하게 작용하며, 그 결과 불합물은 혁신 어닐링 처리 동안에 0.5% 미만으로 수축함으로써 구조적으로 충분히 인정하게 된다.

본 발명의 장점을 아래의 실시예에서 더욱 상세하게 설명한다.

#### 예 1

고온 침지 알루미늄 피복 처리된 입각 주조물

지지 재료의 조성(중량%로 표시)은 다음과 같다.

Cr	Al	Si	Ni	Mn	Y	Hf	Sc	Zr	Ti	Mg	Ca	Fe
18.4	2.0	0.2	0.13	0.25	0.04	0.04	<0.01	<0.01	<0.01	0.004	<0.001	잔부

#### 1) 열처리

지지 재료를 입각으로서 주조된 고온 슬랩으로 가공하고, 이어서 3.5mm 두께의 열간 스트립으로 가공한다. 이 열간 스트립을 냉간 압연에 의해 계속하여 0.6mm의 두께까지 추가 변형하고, 연질 어닐링 처리하고, 그 후에 고온 침지 알루미늄 피복물로 0.03mm의 피복물을 피복한다. 이렇게 피복 처리된 스트립은 추가의 열처리 없이 50mm의 넓은 필름으로 압연된다. 1100°C에서 15 분간 공기 중에서 균질화 어닐링 처리한 후에, 필름은 약 0.2% 정도 수축하는데, 이것은 촉매 지지체 및 전열체로서 사용하는 데에 지장이 없다.

산화 거동을 1100°C에서 시험 처리 후에 시험하였다. 400초 후에 시험의 중량은 4.3% 정도 변했는데, 이는 우수한 산화 안정성을 보여주고 있다.

#### 예 2

연질 피복 처리된 입각 주조물

지지 재료의 조성(중량%로 표시)은 다음과 같다.

Cr	Al	Si	Ni	Mn	Y	Hf	Sc	Zr	Ti	Mg	Ca	Fe
18.2	1.4	0.21	0.16	0.15	0.05	0.05	<0.01	<0.01	<0.01	0.009	<0.001	잔부

#### 1) 열처리

지지 재료를 입각으로서 주조된 고온 슬랩으로 가공하고, 이어서 3.5mm 두께의 열간 스트립으로 가공한다. 이 열간 스트립을 냉간 압연에 의해 계속하여 0.6mm의 두께까지 추가 변형하고, 연질 어닐링 처리하고, 그 후에 연질 피복물로 0.03mm의 피복물을 압연에 피복한다. 이렇게 피복 처리된 스트립이 추가의 열처리 없이 50mm의 넓은 필름으로 압연된다. 1100°C에서 15분간 공기 중에서 균질화 어닐링 처리한 후에, 필름은 약 0.4% 정도 수축하는데, 이것은 촉매 지지체 및 전열체로서 사용하는 데에 지장이 없다.

산화 거동을 1100°C에서 시험 처리한 후에 시험하였다. 400초 후에 시험의 중량은 3.8% 정도 변했는데, 이는 우수한 산화 안정성을 보여주고 있다.

#### 예 3

고온 침지 알루미늄 피복 처리된 연속 주조물

지지 재료의 조성(중량%로 표시)은 다음과 같다.

Cr	Al	Si	Ni	Mn	Y	Hf	Sc	Zr	Ti	Mg	Ca	Fe
17.3	2.0	0.33	0.13	0.29	0.03	0.05	<0.01	<0.01	<0.01	0.004	<0.001	잔부

#### 1) 열처리

지지 재료를 연속 주조에서 주조하고, 이어서 3.0mm 두께의 열간 스트립으로 가공한다. 이 열간 스트립을 냉간 압연에 의해 계속하여 0.60mm의 두께까지 추가 변형하고, 연질 어닐링 처리하며, 그 후에 고온 침지 알루미늄 피복물로 0.04mm의 피복물을 피복한다.



이렇게 하면 치러질 스트림이 주가와 일치라하여 50 $\mu$ m의 양을 팜름으로 압연된다. 1100 $^{\circ}$ C에서 15 분 동안 선공에서 균질화 어닐링 처리한 후에, 팜름은 약 0.3% 정도 수축하는데, 이것은 촉매 지지체 및 전열체로서 사용하는 데에 치장이 있다.

산화 거동은 1100 $^{\circ}$ C에서 시료 처리한 후에 시험하였다. 400초 후에 시편의 중량은 3.6% 정도 변했는데, 이는 우수한 산화 안정성을 보여주고 있다.

#### 예제 1

입자 배분 처리와 팜름 구조물

지지 재료의 조성(중량%로 표시)은 다음과 같다.

Cr	Al	Si	Rh	Mn	Y	Hf	Se	Zr	Ir	Mg	Ca	Fe
17.3	2.8	0.53	0.13	0.29	0.03	0.05	<0.01	<0.01	<0.01	0.004	<0.001	잔부

#### 1) 회로법

지지 재료를 연속 주조에서 주조하고, 이어서 3.0mm 두께의 입간 스트림으로 가공한다. 이 입간 스트림을 액상 압연으로 계속하여 1.4mm 두께까지 추가 변형하고, 연질 어닐링 처리하고, 그 후에 입간 피복법으로 0.05mm의 전체 피복을 입간에 피복한다.

여기에 하복 처리된 스트림이 주가와 일치라하여 50 $\mu$ m의 양을 팜름으로 압연된다. 1100 $^{\circ}$ C에서 15 분 동안 선공에서 균질화 어닐링 처리한 후에, 팜름은 약 0.3% 정도 수축하는데, 이는 촉매 지지체 및 전열체로서 사용하는 데에 치장이 있다.

산화 거동은 1100 $^{\circ}$ C에서 시료 처리한 후에 시험하였다. 400초 후에 시편의 중량은 3.9% 정도 변했는데, 이는 우수한 산화 안정성을 보여주고 있다.

#### (57) 청구항 범위

##### 청구항 1

구조적으로 안정한 철-크롬-알루미늄 합금의 용도로써, 조성(중량%)을 16 ~ 25% Cr, 2 ~ 6% Al, 0.1 ~ 3% Si, 최대 0.5% Mn, 0.01 ~ 0.3% Zr 및/또는 0.01 ~ 0.1% 희토류 금속 및/또는 이트륨, 하프늄, 티타늄, 최대 0.01% Mo, 최대 0.01% Ca, 잔부 질소, 인, 탄소 및 기타 불순물 수반하는 불순물로 하는 지지 스트림을 포함하며, 상기 지지 스트림은 입간 또는 입간에 알루미늄 또는 이의 합금으로 이루어진 피복물을 추가로 포함하고, 촉매 지지체 재료, 특히 배기 촉매로서 사용되며, 전체 피복물(중량%)이 길이 방향 및/또는 폭 방향으로 0.5% 미만의 수축률을 갖기 위해 입간 공정 또는 후후 제조 단계에 후속하는 균질화 어닐링 처리 동안에 상기 지지 스트림의 중량의 0.5 ~ 5% 범위에 속하는 것인 구조적으로 안정한 철-크롬-알루미늄 합금의 용도.

##### 청구항 2

구조적으로 안정한 철-크롬-알루미늄 합금의 용도로써, 조성(중량%)을 16 ~ 25% Cr, 2 ~ 6% Al, 0.1 ~ 3% Si, 최대 0.5% Mn, 0.01 ~ 0.3% Zr 및/또는 0.01 ~ 0.1% 희토류 금속 및/또는 이트륨, 하프늄, 티타늄, 최대 0.01% Mo, 최대 0.01% Ca, 잔부 질소, 인, 탄소 및 기타 불순물 수반하는 불순물로 하는 지지 스트림을 포함하며, 상기 지지 스트림은 입간 또는 입간에 알루미늄 또는 이의 합금으로 이루어진 피복물을 추가로 포함하고, 촉매 재료 또는 전열체로서 사용되며, 전체 피복물(중량%)이 길이 방향 및/또는 폭 방향으로 0.5% 미만의 수축률을 갖기 위해 입간 공정 또는 후후 제조 단계에 후속하는 균질화 어닐링 처리 동안에 상기 지지 스트림의 중량의 0.5 ~ 5% 범위에 속하는 것인 구조적으로 안정한 철-크롬-알루미늄 합금의 용도.

##### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 피복물은 고온 취지 알루미늄 피복법으로 행해지는 것을 특징으로 하는 구조적으로 안정한 철-크롬-알루미늄 합금의 용도.

##### 청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 피복물은 입간 피복법으로 행해지는 것을 특징으로 하는 구조적으로 안정한 철-크롬-알루미늄 합금의 용도.

##### 청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, (중량%) Si < 0.5%, Ir < 0.02%, Zr < 0.1%, 이트륨과 하프늄의 합계 < 0.03%, 희토류 < 0.01%, Mo와 Ca의 합계 < 0.03%인 것을 특징으로 하는 구조적으로 안정한 철-크롬-알루미늄 합금의 용도.

##### 청구항 6

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, (중량%) Si < 0.5%, 이트륨 < 0.01%, 하프늄 < 0.01%, 희토류 < 0.03%, Mo와 Ca의 합계 < 0.03%인 것을 특징으로 하는 구조적으로 안정한 철-크롬-알루미늄 합금의 용도.

##### 청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 균질화 어닐링 처리는 600℃ ~ 1200℃ 범위의 온도, 공기 중에서 행해지는 것을 특징으로 하는, 구조적으로 안정한 철-크롬-알루미늄 합금의 용도.

실시예 8

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 균질화 어닐링 처리는 600℃ ~ 1200℃ 범위의 온도, 압력 < 10<sup>-4</sup> mbar의 진공 중에서 행해지는 것을 특징으로 하는, 구조적으로 안정한 철-크롬-알루미늄 합금의 용도.

실시예 9

제1항에 있어서, 상기 균질화 어닐링 처리는 압력 < 10<sup>-4</sup> mbar의 진공 중에서 행해지는 것을 특징으로 하는, 구조적으로 안정한 철-크롬-알루미늄 합금의 용도.

실시예 10

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 균질화 어닐링 처리는 600℃ ~ 1200℃ 범위의 온도, -20℃ 이하의 이슬점을 가진 수소 또는 수소/질소 혼합물 분위기에서 행해지는 것을 특징으로 하는, 구조적으로 안정한 철-크롬-알루미늄 합금의 용도.

실시예 11

제10항에 있어서, 상기 균질화 어닐링 처리는 -40℃ 이하의 이슬점을 가진 수소 또는 수소/질소 혼합물 분위기에서 행해지는 것을 특징으로 하는, 구조적으로 안정한 철-크롬-알루미늄 합금의 용도.